

УДК 546.791

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИОНИТНЫХ НОСИТЕЛЯХ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УРАНА (VI) ГИДРАЗИНОМ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В.С. Теровский, В.Г. Балахонов, Ю.В. Буров, В.А. Матюха\*

ОАО «Сибирский химический комбинат», г. Северск

\*Северский технологический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»

E-mail: [secretary@ssti.ru](mailto:secretary@ssti.ru)

Разработана технология приготовления платиновых катализаторов на основе ионитов ВП-1Ап и А-100 для восстановления урана (VI) до урана (IV) гидразином в нитратных растворах. Предложены кинетические уравнения для описания выхода урана (IV) при варьировании концентрации исходных реагентов.

### Ключевые слова:

Катализатор, платина, уран, гидразин, восстановление, ионит.

### Key words:

Catalyst, platinum, uranium, hydrazine, reduction, ionite.

### Введение

В последние два десятилетия наиболее перспективным способом получения растворов четырехвалентного урана является каталитический с использованием гетерогенных платиновых катализаторов. Гетерогенные платиновые катализаторы широко используют в химии урана [1, 2], нептуния [3], плутония [4], америция [5]. Они позволяют эффективно переводить указанные элементы в необходимую степень окисления в растворах различного химического состава. В качестве носителей платины могут быть использованы силикагель, иониты, углеродные сорбенты.

Для каталитического восстановления урана (VI) в растворах  $\text{HNO}_3$  гидразином или муравьиной кислотой были предложены катализаторы с платиной, нанесенной на силикагель или аниониты [1, 2]. Катализаторы  $\text{Pt/SiO}_2$  показывают высокую эффективность в широком диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  и гидразина. Однако с первого часа работы наблюдается выщелачивание кремния из катализаторов. От указанного недостатка свободны катализаторы на основе анионитов (катиониты непригодны в качестве носителя платины).

В [1] отмечается, что в процессе восстановления U(VI) муравьиной кислотой были испытаны катализаторы 1 мас. % Pt/AB-17 и 1 мас. % Pt/ВП-1Ап. Первый из них проявил слабую активность, второй оказался таким же работоспособным, как катализатор 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>. Активность катализатора в повторных опытах существенно не изменилась.

Цель настоящей работы — разработка технологии приготовления платиновых катализаторов на основе ионитов и исследование платиновых катализаторов, полученных различными способами на полимерных носителях, выбор наиболее активных для восстановления шестивалентного урана гидразином в азотнокислых растворах.

### Материалы и методики экспериментов

Для приготовления катализаторов в качестве носителей платины использовали иониты фирмы «Пьюролайт» А-100, А-500, анионит НИИПМ — АН-31. Для сравнения в сопоставимых условиях проводили эксперименты с катализаторами на основе анионитов ВП-1Ап и АВ-17.

**Анионит ВП-1Ап** (ОСТ 95.291-86) — сильноосновный анионит, имеет макропористую структуру. Содержит два вида ионогенных групп: N-метилпиридиниевый азот и пиридиновый азот.

Внешний вид ..... зерна сферической формы от белого до желтого цвета.

Зернение рабочей фракции ..... 0,36...1,6 мм

Массовая доля рабочей фракции ..... не менее 90 %

Удельный объем набухшего

в дистиллированной воде анионита ..... 3,1 см<sup>3</sup>/г

Площадь удельной поверхности ..... 10...24 м<sup>2</sup>/г

Общий объем пор ..... 0,80 см<sup>3</sup>/г

Диапазон радиусов микропор ..... 10...60 нм

Полная обменная емкость по Cl<sup>-</sup>-иону ... 4,3 мг-экв/г

**Анионит АВ-17** — сильноосновный анионит, имеет гелевую структуру, содержит один вид ионогенных групп — бензилтриметиламмониевые.

Зернение рабочей фракции ..... 0,315...1,25 мм

Массовая доля рабочей фракции ..... не менее 95 %

Статическая обменная емкость ... 1,00...1,15 г-экв/дм<sup>3</sup>

Насыпная масса товарного продукта .. 700...740 г/дм<sup>3</sup>

Рабочий диапазон pH ..... 0...14

**Анионит А-500** — сильноосновный анионит с четвертичными аминогруппами. Матрица полистиролвинилбензольная, макропористая.

Зернение рабочей фракции ..... 0,60...1,25 мм

Ионная форма ..... Cl<sup>-</sup>

Статическая обменная емкость ..... 1,15 г-экв/дм<sup>3</sup>

Насыпная масса товарного продукта .. 670...700 г/дм<sup>3</sup>

Удельная масса товарного продукта ..... 1,08 г/см<sup>3</sup>

**Анионит А-100** – слабоосновный анионит, имеет в структуре третичные аминогруппы. Матрица полистиролвинилбензольная, макропористая.

Ионная форма ..... свободное основание

Статическая обменная емкость ..... 1,3 г-экв/дм<sup>3</sup>

Насыпная масса товарного продукта .. 645...675 г/дм<sup>3</sup>

Удельная масса товарного продукта ..... 1,04 г/см<sup>3</sup>

**Анионит А-31** – слабоосновный анионит, имеет гелевую структуру. Матрица полиэтиленполиаминная. Содержит вторичные и третичные алифатические аминогруппы.

Внешний вид ..... зерна неправильной формы

Размер зерен ..... 0,4...2,0 мм

Ионная форма ..... Cl<sup>-</sup>

Статическая обменная емкость ..... 2,6 г-экв/дм<sup>3</sup>

Насыпная масса товарного продукта .. 720...750 г/дм<sup>3</sup>

В работе использовали UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.», гидразин-нитрат, HCOOH и HNO<sub>3</sub> квалификации «ч.», «ч.д.а.» и «х.ч.» соответственно. Другие реактивы были квалификации не ниже «ч.д.а.».

Опытные образцы катализаторов готовили следующим образом. Навеску 5 г носителя погружали в расчетное количество раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Этот раствор получали растворением металлической платины в царской водке. Отношение массы (г) носителя к объему (мл) раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Т : Ж) изменяли от 1 : 4 до 1 : 8. Сорбцию PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> проводили при интенсивном перемешивании из кислых (рН 1...2) растворов («кислая» технология) или щелочных (рН 13...14) растворов («щелочная» технология) в течение 30...60 мин. Носитель с сорбированной платиной отделяли от раствора, подсушивали на воздухе и затем помещали в нагретый до 80...100 °С восстановитель – раствор гидразин-гидрата или гидразин-нитрата и выдерживали при температуре кипения 20...30 мин для полного восстановления платины до металла на носителе. После охлаждения готовый образец катализатора отделяли от раствора и высушивали на воздухе. Содержание платины на катализаторе определяли путём сжигания навески катализатора в муфельной печи, растворения остатка в царской водке и спектрофотометрического измерения.

Эффективность приготовленных образцов катализаторов проверяли в растворах, содержащих 0,4...0,6 моль/л U(VI), 1,0...1,5 моль/л HNO<sub>3</sub> и 1,0...1,25 моль/л гидразина. Методика экспериментов была следующей. В калиброванную пробирку вместимостью 25 мл помещали 3 г катализатора и заливали 15 мл раствора урана (VI) указанного состава, предварительно нагретого до 80 °С. Пробирку помещали в водяную баню, температура которой была на уровне 75...80 °С. Периодически отбирали пробы по 0,2...1,0 мл для определения содержания U(IV) спектрофотометрическим методом.

## Результаты и их обсуждение

В первой серии экспериментов содержание платины на носителях во всех случаях было 4,0 мас. %. Наибольшую активность показали образцы катализаторов на основе ионитов ВП-1Ап, А-100, А-500, которые выбрали для детальных исследований.

Во второй серии экспериментов сравнивали активность катализаторов на основе ВП-1Ап, А-100 и А-500, полученных сорбцией PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> из кислых растворов, с отношением смола (г) : раствор (мл) = 1 : 4 и содержащих 4 мас. % Pt (табл. 1). Из табл. 1 следует, что катализаторы на основе ВП-1Ап и А-100 вполне сопоставимы по эффективности. Катализатор на основе А-500 уступает им по активности.

**Таблица 1.** Накопление U(IV), моль/л, в растворе, содержащем 0,57 моль/л U(VI), 1,52 моль/л HNO<sub>3</sub> и 1,23 моль/л N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 75 °С (Т:Ж=1:5)

Время, мин	Ионит – носитель платины		
	ВП-1Ап	А-100	А-500
30	0,06	0,04	0,04
60	0,11	0,10	0,06
120	0,22	0,24	0,09

В следующей серии опытов проверяли образцы катализаторов с содержанием платины 4 %, приготовленных по «кислой» технологии – при разном соотношении Т : Ж в процессе сорбции PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> и «щелочной» технологии – при соотношении Т : Ж=1 : 4 и использовании в качестве восстановителя гидразин-нитрата или гидразин-гидрата на этапе восстановления PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> до Pt металлической. Из табл. 2 видно, что катализаторы, приготовленные по «кислой» технологии, несколько активнее катализаторов, приготовленных по «щелочной» технологии, в начальный промежуток времени и примерно равнозначны по эффективности в промежутке времени 60...120 мин. Соотношение Т : Ж в интервале (1 : 4)...(1 : 8) на этапе сорбции по «кислой» технологии также существенно не повлияло на активность опытных образцов платиновых катализаторов. Поэтому последующие катализаторы на ионите А-100 готовили по «кислой» технологии при соотношении Т : Ж=1 : 4.

**Таблица 2.** Накопление U(IV), моль/л, в присутствии 4 мас. % Pt/А-100 в растворе, содержащем 0,60 моль/л U(VI), 1,50 моль/л HNO<sub>3</sub> и 1,25 моль/л N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (80±2) °С

Технология изготовления катализаторов (восстановитель)	Время восстановления, мин		
	30	60	120
«Кислая», Т : Ж=1 : 4	0,11	0,16	0,32
«Кислая», Т : Ж=1 : 8	0,10	0,17	0,31
«Щелочная» (гидразин-нитрат)	0,05	0,14	0,31
«Щелочная» (гидразин-гидрат)	0,05	0,15	0,31

В дальнейшей серии опытов определяли оптимальное процентное содержание платины на носителях А-100, ВП-1Ап, А-500. Для этого были приготовлены образцы платиновых катализаторов с содержанием платины от 0,5 до 8 мас. %. Результаты проверки эффективности работы катализаторов с различным содержанием платины представлены в табл. 3, 4.

**Таблица 3.** Накопление  $U(IV)$ , моль/л, в присутствии катализаторов с различным содержанием платины на ионите А-100 в растворе, содержащем 0,60 моль/л  $U(VI)$ , 1,50 моль/л  $HNO_3$  и 1,25 моль/л  $N_2H_4$ ,  $(80 \pm 2)^\circ C$

Содержание Pt на носителе, мас. %	Время восстановления, мин		
	30	60	120
0,5	$\leq 0,01$	0,01	0,02
1,0	$\leq 0,01$	0,02	0,03
2,0	0,03	0,07	0,10
3,0	0,08	0,14	0,19
4,0	0,09	0,17	0,31
5,0	0,13	0,23	0,32
6,0	0,14	0,26	0,35
8,0	0,13	0,29	0,38

**Таблица 4.** Накопление  $U(IV)$ , моль/л, через 60 мин в присутствии катализаторов с различным содержанием платины в растворе, содержащем 0,4 моль/л  $U(VI)$ , 1,0 моль/л  $HNO_3$  и 1,0 моль/л  $N_2H_4$ ,  $(80 \pm 2)^\circ C$

Содержание Pt на носителе, мас. %	Катализаторы		
	Pt/ВП-1Ап («щелочная» технология)	Pt/А-100 («кислая» технология)	Pt/А-500 («щелочная» технология)
1,0	0,05	0,04	0,02
2,0	0,09	0,08	0,04
3,0	0,14	0,13	0,06
4,0	0,18	0,17	0,08
5,0	0,23	0,23	0,10
6,0	0,27	0,26	0,12
8,0	0,30	0,29	0,13

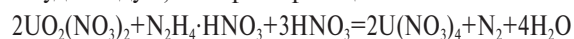
Результаты табл. 3, 4 свидетельствуют, что каталитическая активность образцов платиновых катализаторов прямо пропорционально увеличивается с ростом содержания платины. Так, при времени контакта 60 мин и температуре  $(80 \pm 2)^\circ C$  все образцы катализаторов на основе ионитов Pt/ВП-1Ап и А-100 с содержанием платины 4 мас. % и выше восстанавливали уранилнитрат до концентрации  $U(IV)$  0,17 моль/л и более. Увеличение содержания платины с 4,0 до 6,0 мас. % ускоряет реакцию восстановления урана (VI) примерно в 1,5 раза, а повышение содержания платины с 6,0 до 8,0 мас. % только в 1,1 раза ускоряет реакцию восстановления урана (VI). Поэтому применение этих катализаторов с содержанием платины выше 6,0 мас. % нецелесообразно. Из табл. 4 видно, что катализатор на основе ионита А-500, приготовленный из щелочного раствора, обладает наименьшей активностью в сравнении с катализаторами на основе ионитов ВП-1Ап и А-100. Как отмечено выше, катализатор

на основе ионита А-500, приготовленный из кислого раствора, также уступает им по активности.

Наиболее эффективными для процесса восстановления шестивалентного урана гидразином в азотнокислых растворах являются катализаторы с платиной, нанесённой на ионит ВП-1Ап в щелочном растворе, или ионит А-100 в кислом растворе. Оптимальное содержание платины на носителе от 4 до 6 мас. %. Содержание платины в катализаторах до 6,0 мас. % считается экономически целесообразным при использовании платиновых катализаторов и для других целей, в частности в топливных элементах [6].

Платина прочно удерживается на носителях. Её концентрация в получаемых растворах урана (IV) составляет 0,2...0,3 мг/л.

При изучении стехиометрии реакции каталитического восстановления  $U(VI)$  гидразином было установлено, что сумма концентраций  $U(IV)$  и  $U(VI)$  оказалась равной исходной, т. е. объем раствора практически не изменился (уменьшился менее чем на 10 %). Стехиометрический коэффициент характеризуется отношением:  $\Delta[U(IV)]/\Delta[N_2H_5^+] = 1,1...1,2$ . Откуда следует, что кроме реакции



происходит разложение гидразина и взаимодействие его с  $HNO_3$ . В последнем случае образуются  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_4^+$  и  $HN_3$  [7]. Однако в работе [1] было показано, что при каталитическом восстановлении урана (VI) гидразином в присутствии 1 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> азотистоводородная кислота не обнаруживается.

Механизм каталитического восстановления  $U(IV)$  гидразином до конца не ясен. Предполагается, что реакция протекает через предварительную сорбцию  $UO_2^{2+}$  на активных центрах катализатора и последующее их взаимодействие с  $N_2H_5^+$ . Не исключена сорбция  $N_2H_5^+$  на соседнем активном центре. Металлическая платина служит мостиком для переноса электрона от гидразина к уранилу. Образовавшийся  $U(V)$  диспропорционирует на  $U(IV)$  и  $U(VI)$ .

Кроме гидразина для каталитического получения четырехвалентного урана в качестве восстановителя была опробована муравьиная кислота. Известно, что  $HCOOH$  без добавок гидразина не вызывает восстановления  $U(VI)$  [1]. Поэтому для проверки каталитической активности образцов платиновых катализаторов использовали раствор состава: 0,4 моль/л  $U(VI)$ , 1 моль/л  $HCOOH$ , 0,1 моль/л  $N_2H_4$ , 1 моль/л  $HNO_3$ . Восстановление  $U(VI)$  в присутствии 0,5...6 % Pt/А-100 и 0,5...6 % Pt/ВП-1Ап происходит примерно с той же скоростью, как и в растворах гидразина без муравьиной кислоты.

Предложены уравнения для процесса восстановления урана (VI) до урана (IV) в азотнокислых растворах в присутствии гидразина и платины, нанесенной на иониты ВП-1Ап и А-100. В качестве исходных данных для математической обработки бы-

ли использованы результаты лабораторных исследований на модельных растворах. Обработку результатов проводили на ПЭВМ методом наименьших квадратов с помощью пакета MathCAD [8]. Опыты по восстановлению урана (VI) в присутствии катализатора на основе ионита ВП-1АП проводили в статических условиях при температуре  $(62 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Исходные концентрации компонентов варьировали в следующих диапазонах: уран (VI) 0,42...1,05 моль/л, азотная кислота 1,0...2,5 моль/л, гидразин 0,31...1,6 моль/л, платина на катализаторе 0,8...4,0 мас. %. Отношение фаз (Т : Ж) составляло 1 : 2,5 г/мл. За протеканием реакции следили по накоплению в растворе урана (IV), через определенные промежутки времени отбирали пробы водной фазы, в которых определяли содержание урана (IV).

Результаты исследований показали, что скорость реакции восстановления урана (VI) до урана (IV) в азотнокислых растворах в присутствии гидразина на платине, нанесенной на ионит ВП-1А, удовлетворительно описывается уравнением:

$$\frac{d[U(IV)]}{dt} = k \cdot [Pt]^{p1} \cdot [HNO_3]^{p2} \cdot [N_2H_4]^{p3} \cdot [U(VI)]^{p4},$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $[Pt]$  – содержание платины, мас. %, на катализаторе;  $[HNO_3]$ ,  $[N_2H_4]$  и  $[U(VI)]$  – концентрации азотной кислоты, гидразина и урана (IV), моль/л;  $p1$ ,  $p2$ ,  $p3$ ,  $p4$  – константы реакции по компонентам;  $t$  – время, мин.

Значения параметров уравнения равны:  $k=1,7 \cdot 10^{-3}$ ,  $p1=1,0$ ,  $p2=-0,03$ ,  $p3=0,19$ ,  $p4=0,36$ .

На рис. 1, 2 приведены экспериментальные и рассчитанные значения выходов урана (IV) в зависимости от концентрации исходных компонентов.

Скорость реакции восстановления шестивалентного урана до урана (IV) в азотнокислых растворах в присутствии гидразина на платине, нанесенной на ионит А-100, описывается уравнением:

$$\frac{d[U(IV)]}{dt} = k[Pt]^{1,1}[N_2H_4]^{1,9}[U(IV)]^{1,1}/[HNO_3]^{1,6},$$

где  $k=0,0014$ .

Уравнение удовлетворительно описывает процесс каталитического получения растворов четырехвалентного урана при:

- начальной концентрации урана (VI) 0,2...1,3; гидразина 0,3...1,9; азотной кислоты 1,0...4,0 моль/дм<sup>3</sup>;
- содержании платины на катализаторе 2,0...8,0 мас. %;
- температуре 40...80  $^\circ\text{C}$ .

Кажущаяся энергия активации восстановления урана (VI) равна 51,6 кДж/моль.

#### Выводы

1. Разработана технология приготовления платиновых катализаторов на основе полимерных носителей – ионитов для восстановления урана (VI) до урана (IV) гидразином в нитратных растворах.
2. Показано, что наиболее эффективными для процесса восстановления являются катализа-

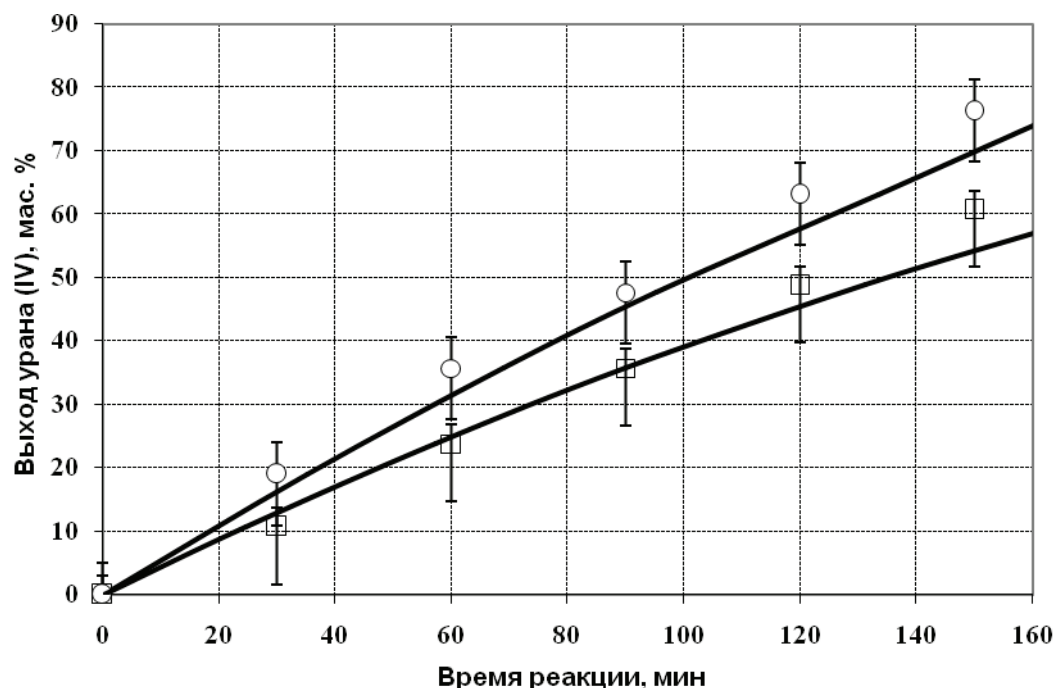


Рис. 1. Зависимость выхода урана (IV) от времени реакции при исходных концентрациях компонентов:  $[HNO_3]=1,5$  моль/л;  $[U(VI)]=0,84$  моль/л;  $[Pt]=3$  мас. %.  $\circ$  –  $[N_2H_4]=1,0$  моль/л;  $\square$  –  $[N_2H_4]=0,309$  моль/л



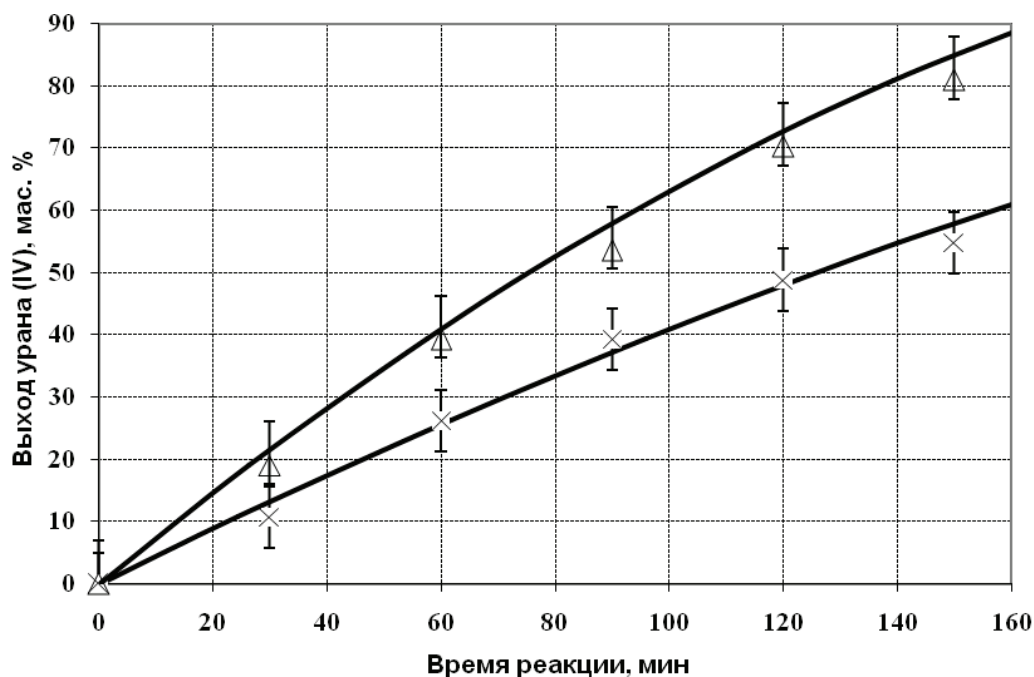


Рис. 2. Зависимость выхода урана (IV) от времени реакции при исходных концентрациях компонентов:  $[\text{HNO}_3]=1,5$  моль/л;  $[\text{N}_2\text{H}_4]=1,0$  моль/л;  $[\text{U(VI)}]=0,84$  моль/л.  $\times$  —  $[\text{Pt}]=2,4$  мас. %;  $\Delta$  —  $[\text{Pt}]=4,0$  мас. %

торы на основе ионитов ВП-1Ап и А-100 с платиной, нанесённой в щелочном или кислом растворах соответственно, при оптимальном ее содержании на носителе 4...6 мас. %.

3. Предложены уравнения для описания процессов каталитического получения растворов урана (IV), позволяющие прогнозировать параметры восстановления урана (VI) на платинированных ионитах ВП-1Ап и А-100.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьев А.В., Шилов В.П., Афонасьева Т.В. и др. Каталитическое восстановление  $\text{U(VI)}$  в растворах  $\text{HNO}_3$  гидразином и муравьиной кислотой // Радиохимия. — 2001. — Т. 43. — № 1. — С. 37–40.
2. Короткевич В.М., Теровский В.С., Михайлова Н.А. и др. Восстановление уранилнитрата на платиновом катализаторе с помощью гидразина // I Российская конф. по радиохимии. — г. Дубна, 17–19 мая 1994 г.: Тез. докл. — М.: РНЦ «Курчатовский институт», 1994. — С. 202.
3. Ананьев А.В., Шилов В.П. Каталитическое восстановление  $\text{Np(VI, V)}$  муравьиной кислотой в хлорнокислых растворах // Радиохимия. — 2001. — Т. 43. — № 1. — С. 41–47.
4. Ананьев А.В., Шилов В.П. Каталитическое восстановление  $\text{Pu(IV)}$  муравьиной кислотой в азотнокислых растворах // Радиохимия. — 2004. — Т. 46. — № 3. — С. 222–225.
5. Ананьев А.В., Тананаев И.Г., Шилов В.П. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла // Успехи химии. — 2005. — Т. 74. — № 11. — С. 1132–1155.
6. Цивадзе А.Ю. Электрохимическая энергетика, молекулярные машины и устройства // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — г. Москва, 23–27 сентября 2007.: Тез. докл. — М.: РАН, 2007. — С. 21–22.
7. Колтунов В.С., Никольский А.В., Андреев Ю.П. Кинетика окисления гидразина азотной кислотой в водном растворе // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3. — № 6. — С. 877–881.
8. Долинский Е. Ф. Обработка результатов измерений. — М.: Изд-во стандартов, 1973. — 191 с.

Поступила 10.03.2010 г.